(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】特開平８－７３６８９	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 73689
(43)【公開日】平成８年（１９９６）３月１９日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) March 19 day
(54)【発明の名称】パーフルオロ共重合体組成物の製造方法	(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF PERFLUORO COPOLYMER COMPOSITION
(51)【国際特許分類第６版】　C08L 27/18　LGC　C08F 2/22　MBS　2/44　MCS　259/08　MQJ	(51) [International Patent Classification 6th Edition] C08L 27/18 LGC C08F 2/22 MBS 2/44 MCS 259/08 MQJ
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】１１	[Number of Claims] 11
【出願形態】ＯＬ	[Form of Application] OL
【全頁数】７	[Number of Pages in Document] 7
(21)【出願番号】特願平６－２０８９４８	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 208948
(22)【出願日】平成６年（１９９４）９月１日	(22) [Application Date] 1994 (1994) September 1 day
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】０００００００４４	[Applicant Code] 000000044
【氏名又は名称】旭硝子株式会社	[Name] ASAHI GLASS CO. LTD. (DB 69-055-3888)
【住所又は居所】東京都千代田区丸の内２丁目１番２号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-1-2
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】酒井　直子	[Name] Sakai Naoko
【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内	[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150 Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) Central Research Laboratory
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】高倉　輝夫	[Name] Takakura Teruo
【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内	[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150 Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-

(72)【発明者】

【氏名】朝倉　潤子

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【構成】パーフルオロ重合体が分散した媒体中で、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合せしめ、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）含有量の多いＰＦＡを生成させる。

【効果】パーフルオロ重合体とＰＦＡの混合物からなるＰＦＡ組成物が円滑有利に得られる。該組成物は、ＰＦＡの物性や成形加工性を維持し、微細な球晶を有し表面平滑性に優れた成形物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項１】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（Ａ）およびテトラフルオロエチレン重合体（Ｂ）からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、かつ容量流速（Ｘ）が０．１ｍm^3／秒以上であるパーフルオロ重合体が分散した媒体中で、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合せしめて、共重合体（Ａ）よりパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が多いテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（Ｃ）を生成させることにより、前記パーフルオロ重合体と生成する共重合体（Ｃ）の混合物からなる組成物を得ることを特徴とするテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物の製造方法。ただし、容量流速（Ｘ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重２５ｋｇ／ｃm^2で、直径２ｍｍ、長さ８ｍｍのノズルから、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出する共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）の容量（ｍm^3）である。

【請求項２】生成する共重合体（Ｃ）は、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が１．０～３．０モル％であり、かつ容量流速（Ｙ）が

3888) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Asakura Junko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150 Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] In medium which perfluoro polymer disperses, tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether) arecopolymerized, PFA where perfluoro (alkyl vinyl ether) content is many is formed.

[Effect(s)] PFA composition which consists of blend of perfluoro polymer and PFA isacquired smoothly profitably. said composition maintains property and molding property of PFA, possessesthe microscopic spherulite and gives molded article which is superior in surface smoothness.

[Claim(s)]

[Claim 1] Being a at least 1 kind which is chosen from group which consists of thetetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (A) and tetrafluoroethylene polymer (B) to be, At same time in medium which perfluoro polymer where volume flow rate (X) is abovethe 0.1 mm^3/sec disperses, copolymerizing tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether), manufacturing method of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition which designates that you obtain composition which consistsof aforementioned perfluoro polymer and blend of copolymer (C) which it formsby forming tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (C) where content of polymerization unit which is based onthe perfluoro (alkyl vinyl ether) is many from copolymer (A), as feature. However, volume flow rate (X), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 25 kg/cm^2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out copolymer (A) and/or polymer (B), is thecapacity (mm^3) of copolymer (A) and/or polymer (B) which flows out to unit time (seconds).

[Claim 2] As for copolymer (C) which it forms, content of polymerization unit which is basedon perfluoro (alkyl vinyl ether) is 1.0 to 3.0 mole%, manufacturing method of Claim 1 where at

０．５～１００ｍｍ^3 ／秒である請求項１の製造方法。ただし、容量流速（Ｙ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重７ｋｇ／ｃｍ^2 で、直径２ｍｍ，長さ８ｍｍのノズルから、共重合体（Ｃ）を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出する共重合体（Ｃ）の容量（ｍｍ^3 ）である。

【請求項３】パーフルオロ重合体の０．０５～２０重量部に対して共重合体（Ｃ）を１００重量部生成せしめる請求項１または２の製造方法。

【請求項４】共重合体（Ａ）は、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が０．３モル％以下であり、かつ容量流速（Ｘ）が０．１～３０ｍｍ^3 ／秒である請求項１～３のいずれかの製造方法。

【請求項５】重合体（Ｂ）は、容量流速（Ｘ）が０．１～３０ｍｍ^3 ／秒のテトラフルオロエチレン重合体である請求項１～４のいずれかの製造方法。

【請求項６】パーフルオロ重合体は粒子径が１００μｍ以下である請求項１～５のいずれかの製造方法。

【請求項７】パーフルオロ重合体は、媒体中でテトラフルオロエチレンの重合および／またはテトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の共重合を行うことにより得られる請求項１～６のいずれかの製造方法。

【請求項８】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物は、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が０．９～３．３モル％であり、かつ容量流速（Ｚ）が０．５～１００ｍｍ^3 ／秒である請求項１～７のいずれかの製造方法。ただし、容量流速（Ｚ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重７ｋｇ／ｃｍ^2 で、直径２ｍｍ，長さ８ｍｍのノズルから、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出するテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物の容量（ｍｍ^3 ）である。

【請求項９】パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）がパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）である請求項１～８のいずれかの製造方法。

【請求項１０】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物は、球晶サイズが２５μｍ以下の成形体を与える請求項１～９のいずれかの製造方法。

sametime volume flow rate (Y) is 0.5 to 100 mm3/sec. However, volume flow rate (Y), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 7 kg/cm2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out copolymer (C), is thecapacity (mm3) of copolymer (C) which flows out to unit time (seconds).

[Claim 3] Vis-a-vis 0.05 to 20 parts by weight of perfluoro polymer manufacturing method of Claim 1 or 2 which thecopolymer (C) 100 parts by weight is formed.

[Claim 4] As for copolymer (A), content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether)is 0.3 mole % or less, manufacturing method of any of Claim 1 to 3 where at sametime volume flow rate (X) is 0.1 to 30 mm3 / second.

[Claim 5] As for polymer (B), manufacturing method of any of Claims 1 through 4 where volume flow rate (X)is tetrafluoroethylene polymer of 0.1 to 30 mm3 / second.

[Claim 6] As for perfluoro polymer manufacturing method of any of Claims 1 through 5 where particle diameteris 100 m or less.

[Claim 7] As for perfluoro polymer, manufacturing method of any of Claim 1 to 6 which isacquired by polymerization and/or tetrafluoroethylene of tetrafluoroethylene and copolymerizingthe perfluoro (alkyl vinyl ether) in medium

[Claim 8] As for tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition, content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether)is 0.9 to 3.3 mole%, manufacturing method of any of Claim 1 to 7 where at sametime volume flow rate (Z) is 0.5 to 100 mm3/sec. However, volume flow rate (Z), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 7 kg/cm2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition, is thecapacity (mm3) of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition which flows out to unit time (seconds).

[Claim 9] Manufacturing method of any of Claim 1 to 8 where perfluoro (alkyl vinyl ether) is perfluoro (propyl vinyl ether).

[Claim 10] As for tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition, manufacturing method of any of Claim 1 to 9 to which the spherulite size gives molded article of 25 m or less.

【請求項１１】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物は、内面粗度が０．５μｍ以下の押出成形チューブを与える請求項１～１０のいずれかの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明はパーフルオロ共重合体組成物の製造方法に関し、詳しくは、表面平滑性に優れ、また耐ストレスクラック性にも優れた成形体を与えるテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】近年、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、ＰＦＡとする）は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性等が優れ、しかも熱可塑性で容易に成形加工できる高分子材料であることから、その特徴を生かしてウエハーキャリアーやきわめて高いクリーン度を要求される流体輸送のチューブ等の半導体製造装置の部品、容器の内面コーティングの素材、電線被覆材等の種々の用途に用いられている。

【０００３】ＰＦＡは結晶性樹脂であり、溶融成形後に冷却され固化する際に、ＰＦＡが再結晶することにより溶融体内に多数の結晶核が生じ、この結晶核を中心に等方向に結晶が生長するが、互いの結晶が境を接することにより生長が止まり、いわゆる球晶が生成する。ＰＦＡ成形体の表面平滑性はこの球晶の大きさに依存することが知られている。

【０００４】従来のＰＦＡは、一般的に球晶が大きく成長し、その結果として成形体の表面に多数の凹凸が発生する。このようなＰＦＡから成形されたチューブでは内周面に沿って流動する流体に乱流が生じ、このときの輸送抵抗により流体の円滑な輸送が妨げられる。このようなＰＦＡチューブでは、流速が遅いときには表面凹凸部に流れの生じない箇所が発生し、該部分に流体が長く滞留する。したがってこのようなＰＦＡチューブに超純水を流す場合には、該部分にバクテリア等が発生して流体のクリーン度が損なわれるという問題があった。また、容器の内面コーティング材として使用した場合、大きな球晶を生じた膜はストレスクラックを生じやすく耐久性が低下するという問題も認められる。

[Claim 11] As for tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition, manufacturing method of any of Claim 1 to 10 to which the inside surface roughness gives extrusion molded tube of 0.5 mor less.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards manufacturing method of perfluoro copolymer composition, details are superior in the surface smoothness, regard manufacturing method of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition which gives molded article which inaddition is superior even in stress crack resistance.

[0002]

[Prior Art] From fact that it is a polymeric material where recently, as for tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (Below , it makes PFA),the heat resistance , chemical resistance and solvent resistance etc are superior, furthermore withthe thermoplasticity easily molding and fabrication is possible, utilizing feature, thewafer carrier and quite part of tube or other semiconductor manufacture equipment of fluid transport which is required,the material of inside surface coating of container, it has been used high cleanlinessfor electric wire cladding material or other various application.

[0003] PFA is crystalline resin, it is cooled after melt molding and when thesolidification doing, multiple crystal nucleus occurs inside melt PFA by recrystallizationdoing, in center crystal growth does this crystal nucleus in isotropicdirection, but growth stopping mutual crystal boundary bytouching, so-called spherulite forms. As for surface smoothness of PFA molded article it is known that it depends on sizeof this spherulite.

[0004] As for conventional PFA, spherulite grows generally largely, multiple relief occursin surface of molded article as result. With tube which formed from this kind of PFA turbulent flow occursin fluid which flows alongside inner perimeter surface, smooth transport of thefluid is obstructed by transport resistance of this time. With this kind of PFA tube, when flow rate is slow, site which theflow does not occur in uneven surface part occurs, fluid to be long theresidence does in said portion. Therefore when ultrapure water is let flow to this kind of PFA tube, bacteriaetc occurring in said portion, there was a problem that cleanliness of thefluid is impaired. In addition, when you use, as inner coating material of container film whichcauses big spherulite can recognize also problem that to cause thestress crack durability decreases easily.

【０００５】球晶の大きさは溶融成形後の冷却速度に依存することが知られており、急冷するほど微細な球晶が生成するが、成形方法によっては急冷が不可能な場合がある。例えば、押出成形法により厚肉チューブを得る場合、押し出されたチューブを外面から冷却するとパイプ内面は急冷されないため、大きな球晶が生成しチューブ内面の平滑性が劣るという問題がある。

【０００６】特開昭４８－２２１８３号公報や特開平５－２１６５４８号公報には、ポリフッ化ビニリデンの結晶化特性を改良する方法が提案されている。

【０００７】前者は、ポリフッ化ビニリデンの粒子が存在する系に、ポリフッ化ビニリデンより結晶化温度の高いポリマーを生成するフッ素系単量体を後から追加して重合せしめる方法であり、ポリフッ化ビニリデン自体の物性を低下させるという難点がある。また、前者の方法では結晶化特性の改良効果がないものもある。

【０００８】後者の方法は、フッ化ビニリデンに少量の他のフッ素系単量体を共重合せしめ、かつ適度な分子量分布を持たせるものであり、この方法も本質的にはポリフッ化ビニリデン自体とは異なる共重合体に関するものである。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ＰＦＡ自体の優れた物性や成形加工性を損なうことなく、球晶サイズが小さい結晶化特性を有するＰＦＡ組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、比較的遅い冷却速度でも微細な球晶を生成しやすい結晶化特性を有するＰＦＡ組成物を提供する。さらに、本発明は、表面平滑性に優れ、耐ストレスクラック性にも優れた成形体を与え得るＰＦＡ組成物を提供する。

【００１０】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ＰＦＡに特定のパーフルオロ重合体を含有せしめることにより、ＰＦＡ本来の物性や成形加工性を保持したまま、ＰＦＡの成形体中の球晶サイズが小さくでき、また成形体表面が平滑になることを見いだした。そして、このようなＰＦＡ組成物は、特定のパーフルオロ重合体が分散した媒体中で、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合せしめることにより、円滑有

[0005] As for size of spherulite it is informed, that it depends on thecooling rate after melt molding, extent microscopic spherulite which quench is done forms,but quench is a impossible case by molding method. When thick walled tube is obtained with for example extrusion molding method , when tube which waspushed out is cooled from outside surface because quench it is not done,the big spherulite forms pipe inside surface and there is a problem that smoothness ofthe tube inner surface is inferior.

[0006] Method which improves crystallization property of polyvinylidene fluoride is proposed to theJapan Unexamined Patent Publication Showa 48 - 22183 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 216548 disclosure .

[0007] Adding fluorine monomer which forms polymer where crystallization temperature is higher thanthe polyvinylidene fluoride to system where particle of polyvinylidene fluoride exists, fromafter, you polymerize and former, る it is a method, property ofthe polyvinylidene fluoride itself there is a difficulty that decreases. In addition, with method of former there are also some which isnot improvement effect of crystallization property.

[0008] It is something where method of the latter copolymerizes otherfluorine monomer of trace to vinylidene fluoride, at-same time can give suitable molecular weight distribution,it is something regarding copolymer where also this method differs thepolyvinylidene fluoride itself essentially.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention without impairing property and molding property where PFA itself issuperior, offers manufacturing method of PFA composition which possesses crystallization propertywhere spherulite size is small. In addition, this invention offers PFA composition which possesses crystallization propertywhich is easy to form microscopic spherulite even with relatively slow cooling rate. Furthermore, this invention is superior in surface smoothness, offers PFA compositionwhich can give molded article which is superior even in stress crack resistance.

[0010]

[Means to Solve the Problems] PFA original property and while molding property is kept, spherulite size in themolded article of PFA can make these inventors, small result of diligent research, bycontaining specific perfluoro polymer in PFA in order to achieve theaforementioned object, fact that in addition surface of molded article becomes thesmooth was discovered. And, this kind of PFA composition, in medium which specific perfluoro polymerdisperses, copolymerized tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether) and discovered thefact that it can

利に製造され得ることを見いだした。

【００１１】すなわち本発明は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（Ａ）およびテトラフルオロエチレン重合体（Ｂ）からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、かつ容量流速（Ｘ）が０．１ｍｍ^3／秒以上であるパーフルオロ重合体が分散した媒体中で、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合せしめて、共重合体（Ａ）よりパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が多いテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（Ｃ）を生成させることにより、前記パーフルオロ重合体と生成する共重合体（Ｃ）の混合物からなる組成物を得ることを特徴とするテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物の製造方法を提供する。

【００１２】ただし、容量流速（Ｘ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重２５ｋｇ／ｃｍ^{2}で、直径２ｍｍ，長さ８ｍｍのノズルから、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出する共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）の容量（ｍｍ^3）である。

【００１３】本発明において、特定の媒体中の共重合反応により生成せしめる共重合体（Ｃ）は、共重合体（Ａ）よりパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が多いテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体であり、通常はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が１．０～３．０モル％であり、かつ容量流速（Ｙ）が０．５～１００ｍｍ^3／秒であることが好ましい。

【００１４】ただし、容量流速（Ｙ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重７ｋｇ／ｃｍ^{2}で、直径２ｍｍ，長さ８ｍｍのノズルから、共重合体（Ｃ）を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出する共重合体（Ｃ）の容量（ｍｍ^3）である。

【００１５】容量流速（Ｙ）が小さすぎると成形加工性が充分でなく、大きすぎると強度が低下する。より好ましい共重合体（Ｃ）は、容量流速（Ｙ）が１～５０ｍｍ^3／秒のものであるテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体である。

【００１６】また、パーフルオロ重合体としては、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）が用いられる。共重合体（Ａ）は、共重合体（Ｃ）よりもパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量

be produced smoothly profitably る due to especially.

[0011] Namely as for this invention, Being a at least 1 kind which is chosen from group which consists of the tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (A) and tetrafluoroethylene polymer (B) to be, At same time in medium which perfluoro polymer where volume flow rate (X) is abovethe 0.1 mm3/sec disperses, copolymerizing tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether), it offersthe manufacturing method of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition which designates that you obtain compositionwhich consists of aforementioned perfluoro polymer and blend of copolymer (C)which it forms by forming tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer (C) where content of polymerization unit whichis based on perfluoro (alkyl vinyl ether) is many from copolymer (A), as feature.

[0012] However, volume flow rate (X), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 25 kg/cm2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out copolymer (A) and/or polymer (B), is thecapacity (mm3) of copolymer (A) and/or polymer (B) which flows out to unit time (seconds).

[0013] Regarding to this invention, copolymer (C) which it forms with copolymerization reaction in thespecific medium is tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer where content of polymerization unit which isbased on perfluoro (alkyl vinyl ether) is many from copolymer (A), usually contentof polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether) is 1.0 to 3.0 mole%, it is desirableat same time for volume flow rate (Y) to be 0.5 to 100 mm3/sec.

[0014] However, volume flow rate (Y), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 7 kg/cm2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out copolymer (C), is thecapacity (mm3) of copolymer (C) which flows out to unit time (seconds).

[0015] When volume flow rate (Y) is too small, when molding property not to be a satisfactory, it istoo large, strength decreases. A more desirable copolymer (C) is tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer where volume flow rate (Y) is something ofthe 1 to 5 0 mm3/sec.

[0016] In addition, it can use copolymer (A) and/or polymer (B) as perfluoro polymer. copolymer (A) is tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer where content of polymerization unit which is based onthe perfluoro (alkyl vinyl

が少ないテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体であり、重合体（Ｂ）はテトラフルオロエチレン単独の重合体である。これらのパーフルオロ重合体の容量流速（Ｘ）は、０．１ｍｍ^3／秒以上である。共重合体（Ａ）または重合体（Ｂ）の容量流速（Ｘ）はそれぞれ０．１～３０ｍｍ^3／秒であることが好ましい。

【００１７】パーフルオロ重合体は、２種以上の共重合体（Ａ）の混合物でもよく、２種以上の重合体（Ｂ）の混合物でもよく、さらに共重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）の混合物でもよい。パーフルオロ重合体としてこうした混合物を採用する場合には、この混合物としての容量流速（Ｘ）が０．１ｍｍ^3／秒以上とされ、この混合物の容量流速（Ｘ）が０．１～３０ｍｍ^3／秒であることが好ましい。

【００１８】容量流速（Ｘ）が大きすぎると、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）が共重合体（Ｃ）と完全に溶融混合することにより結晶核が生成し難くなり、結果として、球晶サイズを小さくする効果が少なくなる。一方、容量流速（Ｘ）が小さすぎると共重合体（Ｃ）との溶融混合が困難となる。より好ましい共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）は、容量流速（Ｘ）が０．２～１０ｍｍ^3／秒のパーフルオロ重合体である。

【００１９】なお、通常のテトラフルオロエチレン重合体またはパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が少ない共重合体は、容量流速が極端に小さく、本発明におけるＰＦＡ組成物としての結晶化特性の改良効果が認められない。

【００２０】また、ＰＦＡ組成物は、容量流速（Ｚ）が０．５～１００ｍｍ^3／秒であることが好ましい。容量流速が小さすぎると成形加工性が充分でなく、大きすぎると強度が低下する。より好ましいＰＦＡ組成物は、容量流速（Ｚ）が１～５０ｍｍ^3／秒のものであるテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物である。

【００２１】ただし、容量流速（Ｚ）は、高化式フローテスターを使用して、温度３８０℃、荷重７ｋｇ／ｃｍ^{2}で、直径２ｍｍ，長さ８ｍｍのノズルから、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物を溶融流出させ、単位時間（秒）に流出するテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物の容量（ｍｍ^3）である。

【００２２】本発明における容量流速（Ｘ）または（Ｙ）の範囲において、共重合体（Ｃ）の溶融温度は３００～３１３℃程度であり、共重合体（Ａ）の溶融温度は３

ether) in comparison with copolymer (C) is less, polymer (B) is polymerof tetrafluoroethylene alone. volume flow rate (X) of these perfluoro polymer is above 0.1 mm3/sec. As for volume flow rate (X) of copolymer (A) or polymer (B) it is desirable to be a0.1 to 30 mm3 / second respectively.

[0017] Perfluoro polymer is good even with blend of copolymer (A) of 2 kinds or more, isgood even with blend of polymer (B) of 2 kinds or more, furthermore isgood even with blend of copolymer (A) and polymer (B). When such blend is adopted as perfluoro polymer, volume flow rate (X) as this blend makesabove 0.1 mm3/sec, it is desirable for volume flow rate (X) of this blend to be the0.1 to 30 mm3 / second.

[0018] When volume flow rate (X) is too large, crystal nucleus becomes difficult to formthe copolymer (A) and/or polymer (B) by melting and mixing doing in copolymer (C) and perfection, effect whichmakes spherulite size small as result, decreases. On one hand, when volume flow rate (X) is too small, melting and mixing of copolymer (C)becomes difficult. As for a more desirable copolymer (A) and/or polymer (B), volume flow rate (X) is perfluoro polymer of 0.2 to 10 mm3/sec.

[0019] Furthermore, it cannot recognize improvement effect of crystallization property as PFA compositionto which as for copolymer where content of polymerization unit which is basedon conventional tetrafluoroethylene polymer or perfluoro (alkyl vinyl ether) is little, volume flow rate is small extremely, inthe this invention.

[0020] In addition, as for PFA composition, it is desirable for volume flow rate (Z) to be the0.5 to 100 mm3/sec. When volume flow rate is too small, when molding property not to be a satisfactory, it istoo large, strength decreases. A more desirable PFA composition is tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition where volume flow rate (Z) is something ofthe 1 to 5 0 mm3/sec.

[0021] However, volume flow rate (Z), using Mooney-type flow tester, with temperature 380 °C and load 7 kg/cm2 ,from nozzle of diameter 2 mm, length 8 mm, molten stream putting out tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition, is thecapacity (mm3) of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer composition which flows out to unit time (seconds).

[0022] Melt temperature of copolymer (C) is 300 to 31 3 °C extent in range of volume flow rate (X) or the(Y) in this invention, as for melt temperature of copolymer (A) as for

０８～３３２℃程度、重合体（Ｂ）の溶融温度は３２３～３３３℃程度である。一般的に、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が減少すると、溶融温度は高くなり溶融成形加工性が低下する。

【００２３】したがって、本発明のＰＦＡ組成物においては、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）の含まれる量は、共重合体（Ｃ）の１００重量部あたり、０．０５～２０重量部の範囲から選定される。共重合体（Ｃ）の１００重量部あたり、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）の０．５～１０重量部程度を含有せしめることが特に好ましい。共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）の含有量が少なすぎると球晶サイズを小さくする効果が少なく、一方、多すぎるとＰＦＡ組成物の成形加工性が損なわれる。

【００２４】共重合体（Ｃ）または共重合体（Ａ）における共重合成分であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、一般式$CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$で表されるものが好ましく、共重合体（Ｃ）または共重合体（Ａ）の高温での機械的強度が優れている点から、ｎは０～６の整数であることがより好ましい。ｎが２であるパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）が特に好ましい。

【００２５】そして、共重合体（Ｃ）中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量は、共重合体の成形加工性の点から前記のとおり１．０～３．０モル％程度とすることが好ましい。

【００２６】また、共重合体（Ａ）中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量は、０．３モル％以下、特に０．２モル％以下であることが好ましい。共重合体（Ａ）中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が多すぎる場合には、結晶核の生成が充分でなく、球晶サイズを小さくする効果は小さくなる。

【００２７】また、ＰＦＡ組成物中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量は、ＰＦＡ組成物としての成形加工性の点から０．９～３．３モル％程度とすることが好ましい。

【００２８】本発明においては、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）が分散している媒体中で、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合させて共重合体（Ｃ）を生成させてもよく、また、媒体中で予め重合反応により共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）からなるパーフルオロ重合体を合成した後、続いてこのパーフルオロ重合体が分散した媒体中で共重合体（Ｃ）を生成させてもよい。

melt temperature of the308 to 332 °C extent and polymer (B) is 323 to 333 °C extent. When generally, content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether)decreases, melt temperature becomes high and melt molding and fabrication property decreases.

[0023] Therefore, regarding PFA composition of this invention, quantity where the copolymer (A) and/or polymer (B) is included, per 100 parts by weight of copolymer (C), is selected from range ofthe 0.05 to 20 parts by weight. per 100 parts by weight of copolymer (C), especially it is desirable to contain the0.5 to 10 parts by weight extent of copolymer (A) and/or polymer (B). When content of copolymer (A) and/or polymer (B) is too little, when effect which makesthe spherulite size small is little, on one hand, is many molding property ofthe PFA composition is impaired.

[0024] As for perfluoro (alkyl vinyl ether) which is a copolymer component in copolymer (C) or copolymer (A), thosewhich are displayed with General Formula $CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$ are desirable, from point wherethe mechanical strength in high temperature of copolymer (C) or copolymer (A) is superior, as forthe n it is more desirable to be a integer of 0 to 6. perfluoro (propyl vinyl ether) where n is 2 especially is desirable.

[0025] And, as for content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether) in the copolymer (C), aforementioned sort it is desirable from point of molding propertyof copolymer to make 1.0 to 3.0 mole% extent.

[0026] In addition, as for content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether)in copolymer (A), it is desirable to be a 0.3 mole % or less and a especially 0.2 mole % or less. When content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether) in copolymer (A)is many, formation of crystal nucleus not to be a satisfactory, effect whichmakes spherulite size small becomes small.

[0027] In addition, as for content of polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether)in PFA composition, it is desirable to make 0.9 to 3.3 mole% extent from point of themolding property as PFA composition.

[0028] Regarding to this invention, in medium which copolymer (A) and/or polymer (B) is dispersed,copolymerizing tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether), it is possible to form thecopolymer (C), in addition, in medium after synthesizing perfluoro polymer whichconsists of copolymer (A) and/or polymer (B) with polymerization reaction beforehand, continuously in themedium which this perfluoro polymer disperses to formcopolymer (C) it is possible.

【００２９】前者の製造法においては、媒体中のパーフルオロ重合体（共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ））は媒体により膨潤して分散しており、該媒体中でテトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を共重合せしめることにより、生成する共重合体（Ｃ）とパーフルオロ重合体の混合物からなるＰＦＡ組成物が得られる。用いられる共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）は、粒子径が１００μｍ以下の粒子からなることが好ましく、媒体中での良好な分散を得るために３０μｍ以下が特に好ましい。パーフルオロ重合体の粒子径が大きすぎると、ＰＦＡ組成物からの成形体の表面にパーフルオロ重合体粒子の凝集体による斑点が生じやすくなり、成形体の表面平滑性の観点からみて不利となる。

【００３０】なお、共重合体（Ａ）および／または重合体（Ｂ）は不活性であるため、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の共重合反応に何ら影響を与えない。

【００３１】また、後者の製造法は次の通りである。一般に、ラジカル重合における共重合体の単量体単位に基づく組成は、単量体の重合場における濃度比によって決定される。この場合、生成する共重合体の単量体に由来する組成割合は各単量体間の反応性比によるため、反応器中に存在する単量体の割合とは異なる。

【００３２】したがって、後者の製造法においては、まず重合反応過程の初期において、反応器中に存在するテトラフルオロエチレン単量体／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単量体の割合を、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が０．３モル％以下、特に好ましくは０．２モル％以下である共重合体（Ａ）を合成するように設定するか、または、テトラフルオロエチレン単量体単独としてテトラフルオロエチレン重合体（Ｂ）を合成する。次いで、所定量の共重合体（Ａ）または重合体（Ｂ）を生成した後に、反応を継続して共重合体（Ｃ）を合成する。反応により消費された単量体を継続して供給する後段においては、テトラフルオロエチレン単量体／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単量体の割合を、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が１．０～３．０モル％である共重合体（Ｃ）を生成するように設定する。

【００３３】本発明において、媒体中でのテトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の共重合反応には、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の各種の重合法を採用できる。特に溶液重合法や懸濁重合

[0029] Regarding production method of former, perfluoro polymer (copolymer (A) and/or polymer (B)) in medium swellingdoing with medium, we are dispersed, in said medium tetrafluoroethylene and theperfluoro (alkyl vinyl ether) copolymerize and PFA composition which consists of blend of thecopolymer (C) and perfluoro polymer which are formed る due to especially, isacquired. As for copolymer (A) and/or polymer (B) which is used, it is desirable for particle diameter toconsist of particle of 100 m or less, 30 m or less especially is desirablein order to obtain satisfactory dispersion in medium. When particle diameter of perfluoro polymer is too large, lump due to agglomerateof perfluoro polymer particle in surface of molded article from PFA composition becomes easy, tooccur becomes disadvantageous considered as viewpoint of surface smoothness ofthe molded article.

[0030] Furthermore, copolymer (A) and/or polymer (B) because it is a inactivity, does not produce whateffect on copolymerization reaction of tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether).

[0031] In addition, production method of the latter is as follows. Generally, as for composition which is based on monomer unit of copolymerin radical polymerization, it is decided by concentration ratio in polymerization site of monomer. In this case, composition proportion which derives in monomer of copolymer whichis formed in order due to reactivity ratio between each monomer, differs fromthe ratio of monomer which exists in reactor.

[0032] Therefore, regarding production method of the latter, ratio of tetrafluoroethylene monomer / perfluoro (alkyl vinyl ether) monomer whichexists in reactor first in initial stage of polymerization reaction process, in order tosynthesize copolymer (A) where content of polymerization unit which is based onthe perfluoro (alkyl vinyl ether) is 0.3 mole % or less and particularly preferably 0.2 mole % or less, it sets, or it synthesizes thetetrafluoroethylene polymer (B), as tetrafluoroethylene monomer alone. Next, after forming copolymer (A) or polymer (B) of predetermined amount, continuingreaction, it synthesizes copolymer (C). Continuing monomer which is consumed by reaction in order ratio ofthe tetrafluoroethylene monomer / perfluoro (alkyl vinyl ether) monomer, to formcopolymer (C) where content of polymerization unit which isbased on perfluoro (alkyl vinyl ether) is 1.0 to 3.0 mole% regarding poststage which it supplies, it sets.

[0033] Regarding to this invention, you can adopt solution polymerization, suspension polymerization and the emulsion polymerization or other various polymerization method to tetrafluoroethylene in mediumand copolymerization reaction

法が好ましく適用される。

【００３４】溶液重合法や懸濁重合法の重合媒体としては、小さなオゾン層破壊係数を有し、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の分子量を高めることができるCF_2ClCF_2CHClFと水の混合媒体を用いることが好ましい。

【００３５】本発明においては、広い範囲の反応条件が特に限定されずに採用し得る。例えば、重合反応温度は、重合開始源の種類などにより最適値が選定でき、通常は０～１００℃程度、特に３０～９０℃程度が採用され得る。反応圧力も適宜選定でき、通常は２～１００ｋｇ／ｃｍ^2、特に５～２０ｋｇ／ｃｍ^{2}程度を採用するのが反応速度の点から好ましい。本発明においては、過大の反応圧力を要することなく重合反応を有利に行い得るのであるが、減圧条件でも可能である。

【００３６】本発明において、共重合体の分子量をコントロールする連鎖移動剤として、ヘキサンなどのハイドロカーボン類、CF_2H_2などのハイドロフルオロカーボン類、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、あるいはメチルメルカプタンなどのメルカプタン類などが挙げられ、取扱いの容易さ、生成共重合体の熱安定性の点からメタノールが好ましい。

【００３７】また本発明において、重合開始剤は従来慣用されているものから適宜選ぶことができる。例えば、ジ（クロロフルオロアシル）パーオキシド、ジ（パーフルオロアシル）パーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過硫酸カリウムなどの無機過酸化物が挙げられる。生成共重合体の熱安定性の点からジ（パーフルオロアシル）パーオキシドを用いることが好ましい。

【００３８】重合開始剤の使用量は、その種類、重合反応条件などに応じて、適宜設定され得るが、通常は共重合反応に供する単量体全体に対して、０．００５～５重量％、特に０．０５～０．５重量％程度が採用され得る。

【００３９】本発明によるＰＦＡ組成物は、球晶サイズが２５μｍ以下の成形体を与え、また、内面粗度が０．５μｍ以下の押出成形チューブを与える。さらに、本発

of theperfluoro (alkyl vinyl ether). Especially solution polymerization method and suspension polymerization method are applied desirably.

[0034] As polymerization medium of solution polymerization method and suspension polymerization method, it possesses small ozone layer destruction coefficient,it is desirable to use mixed medium of CF_2ClCF_2CHClF and water which canraise molecular weight of tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer.

[0035] Regarding to this invention, reaction condition of wide range especially withoutbeing limited it can adopt. optimum value be able to select for example polymerization reaction temperature, due to types etc of the polymerization initiation source, usually 0 to 100 °C extent and especially 30 to 90 °C extent can beadopted. Be able to select also reaction pressure appropriately, usually itis desirable from point of reaction rate to adopt 2 to 100 kg/cm^2 and theespecially 5 to 20 kg/cm^2 extent. Regarding to this invention, it can do polymerization reaction profitably withoutrequiring reaction pressure of excessive, but it is possible even with the vacuum condition.

[0036] Regarding to this invention, you can list hexane or other hydrocarbons , CF_2H_2 or other hydrofluorocarbons , acetone or other ketones ,the methanol , ethanol or other alcohols or methyl mercaptan or other mercaptans etc as chain transfer agent which controls themolecular weight of copolymer, ease of handling, methanol is desirablefrom point of thermal stability of produced copolymer.

[0037] In addition regarding to this invention, as for polymerization initiator it is possible asneeded to choose from those which common use are done until recently. You can list for example di (chloro fluoro acyl) peroxide , di (perfluoroacyl) peroxide , t-butyl peroxy isobutanoate , diisopropyl peroxy dicarbonate or other organic peroxide , azobisisobutyronitrile or other azo compound andthe potassium persulfate or other inorganic peroxide. It is desirable to use di (perfluoroacyl) peroxide from point of thermal stability of the produced copolymer.

[0038] Amount used of polymerization initiator can be set appropriately according to types and polymerization reaction condition etc, but usually 0.005 to 5 weight% and especially0.05 to 0.5 weight% extent can be adopted vis-a-vis monomer entirety which is offered to thecopolymerization reaction.

[0039] As for PFA composition due to this invention, spherulite size gives molded article of the25 m or less, in addition, inside surface roughness gives extrusion molded tube of 0.5 m

明によるＰＦＡ組成物は、比較的遅い冷却速度でも微細な球晶を生成しやすい結晶化特性を有するので、押出成形法により厚肉チューブを成形する場合にも、内面平滑性に優れたチューブを円滑有利に得られる。

【００４０】本発明において、球晶サイズ、内面粗度、および結晶化温度は、以下の通り定義される。

【００４１】［球晶サイズ］試料を３４０℃で厚さ２００μｍのフィルムに圧縮成形し、続いて冷却プレス機で５分間で室温付近まで急冷して試験フィルムを作成する。試験フィルムの表面を偏光顕微鏡で観察することにより球晶サイズを測定する。

【００４２】［結晶化温度］走査型示差熱量計（ＤＳＣ）により１０℃／分で降温したときの発熱ピークを求め、そのときの温度を結晶化温度とする。

【００４３】［内面粗度］短軸押出機を用いて、試料を３８０℃で内径８ｍｍ、外径１０ｍｍのチューブに押出成形し、続いてチューブの外側から水冷して試験チューブを作成する。試験チューブの内面粗度を粗さ計（小坂研究所製のサーフコーダＳＥ－３０Ｈ：商品名）にて測定する。

【００４４】

【作用】本発明のＰＦＡ組成物からの成形体において、球晶サイズが小さく改善される理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

【００４５】すなわち、一般的にＰＦＡ中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が減少すると、共重合体の溶融温度とともに結晶化温度も増加する。例えば、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を含有しない重合体（Ｂ）は、結晶化温度が３１２～３１７℃程度であり、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が少ない共重合体（Ａ）は、結晶化温度が２９０～３１０℃程度である。

【００４６】一方、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量が多い共重合体（Ｃ）は結晶化温度が約２８０℃であり、共重合体（Ａ）または重合体（Ｂ）よりも結晶化温度が低い。

or less. Furthermore, because PFA composition due to this invention and has crystallization propertywhich is easy to form microscopic spherulite relatively slow cooling rate, when thethick walled tube it forms with extrusion molding method, tube which is superior in the inside surface smoothness is acquired smoothly profitably.

[0040] Regarding to this invention, spherulite size, inside surface roughness, and crystallization temperature aredefined as follows of .

[0041] [Spherulite size] With 340 °C compression molding it does sample in film of thickness 200 m,continuously with cooled press with 5 min quench does to room temperature vicinityand draws up test film. spherulite size is measured by observing surface of test film with thepolarizing microscope.

[0042] [Crystallization temperature] When cooling doing with 10 °C per minute with differential scanning calorimeter (DSC), exotherm peak issought, temperature of that time is designated as crystallization temperature.

[0043] [Inside surface roughness] Making use of short axis extruder, with 380 °C extrusion molding it does sample inthe tube of internal diameter 8 mm and outer diameter 10 mm, continuously water cooling does fromthe outside of tube and draws up test tube. inside surface roughness of test tube is measured with roughness meter (Surf Coder 30H : tradename of Kosaka Laboratory Ltd. (DB 69-058-3760) make).

[0044]

[Work or Operations of the Invention] In molded article from PFA composition of this invention, reason where spherulite sizeis small improved is not clear always. Following way it is thought.

[0045] When content of polymerization unit which namely, generally is based on theperfluoro (alkyl vinyl ether) in PFA decreases, with melt temperature of copolymer also thecrystallization temperature increases. As for polymer (B) which does not contain polymerization unit which is based onthe for example perfluoro (alkyl vinyl ether), crystallization temperature is 31 2 to 31 7 °C extent, as for copolymer (A) where content ofthe polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether) is little, crystallization temperature is the290 to 31 0 °C extent.

[0046] On one hand, copolymer (C) where content of polymerization unit which is based onthe perfluoro (alkyl vinyl ether) is many crystallization temperature is approximately 280 °C, crystallization temperature is lowin comparison with copolymer (A) or polymer (B).

【００４７】したがって、共重合体（Ｃ）のみの場合には、溶融成形後固化する時に結晶化温度が低く結晶核が生成し難いため結晶核の数が少なく、少ない結晶核を中心に球晶が大きく成長する。これに対して、本発明のＰＦＡ組成物の場合には、溶融成形後固化するときに、共重合体（Ｃ）の結晶化温度より高い温度で共重合体（Ａ）または重合体（Ｂ）が結晶化を始めるので、多数の結晶核が形成される。

【００４８】結晶核の数が多いほど、結晶が大きく生長する前に隣接の結晶と接するため生長が止まり、球晶サイズは小さくなる。そして、共重合体（Ｃ）以外の結晶核が存在すれば共重合体（Ｃ）も結晶化しやすくなり、本発明のＰＦＡ組成物の結晶化温度は共重合体（Ｃ）の結晶化温度よりも高くなると考えられる。

【００４９】

【実施例】例１、例２、例３は実施例であり、例４は比較例である。なお、例１～例３において生成するＰＦＡ共重合体の性状値の測定は、パーフルオロ重合体を生成させない、あるいはその仕込みを行わない以外は同様の条件下に共重合反応せしめて得られるＰＦＡ共重合体について行った。

【００５０】［例１］内容積１．１リットルのステンレス製反応器を脱気し、水の４７０ｇ、ＣＦ$_2$ＣｌＣＦ$_2$ ＣＨＣｌＦ（以下、Ｒ２２５とする）の２９０ｇ、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、ＰＰＶＥとする）の５ｇ、テトラフルオロエチレン（以下、ＴＦＥとする）の８０ｇ、メタノールの１９ｇを仕込み、５０℃に保持して、重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）パーオキシドの１重量％Ｒ２２５溶液０．５ｇを仕込み、反応を開始させた。反応中に消費されたＴＦＥに見合う量のＴＦＥを反応器に連続的に導入し、反応圧力を１３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}に保持した。

【００５１】ＴＦＥの１５ｇを導入した時点でＰＰＶＥの２０ｇを反応器に添加した。この時点までに生成したパーフルオロ重合体は粒子径が１０μｍ以下であり、反応により消費されたＴＦＥ量とほぼ同一量であった。

【００５２】引き続きＴＦＥを連続的に導入しながらＰＦＡ共重合体の合成反応を継続させた。４０ｇのＴＦＥを導入した時点でさらにＰＰＶＥを２０ｇ添加した。重合反応中は重合速度がほぼ一定になるように重合開始剤を連続的に添加した。ＴＦＥを合計１００ｇ、ＰＰＶＥ

[0047] Therefore, when is only copolymer (C), when solidification after melt moldingdoing, because crystallization temperature is difficult to formcrystal nucleus low, crystal nucleuswhere quantity of crystal nucleus is small, is little spherulite growslargely in center. Vis-a-vis this, in case of PFA composition of this invention, when solidificationafter melt molding doing, because copolymer (A) or polymer (B) begins crystallizationwith temperature which is higher than crystallization temperature of copolymer (C), multiple crystal nucleusis formed.

[0048] When quantity of crystal nucleus is many, in order for crystal to be largethe growth before doing, to touch with crystal of adjacent, thegrowth stopping, spherulite size becomes small. If and, crystal nucleus other than copolymer (C) exists, also copolymer (C) thecrystallization becomes easy to do, crystallization temperature of PFA composition of this invention isthought that it becomes high, in comparison with crystallization temperature of thecopolymer (C).

[0049]

[Working Example(s)] Example 1 , Example 2 and example 3 are Working Example, example 4 isthe Comparative Example. Furthermore , as for measurement of property value of PFA copolymerwhich is formed in Example 1 to example 3, perfluoro polymer is not formed, or besides theaddition is not done copolymerization reaction doing under similar condition, it didconcerning PFA copolymer which is acquired.

[0050] [Example 1] Outgassing it did stainless steel reactor of internal volume 1.1 liter, 470g of water, the290g of C F2 ClC F2 CHC lF (Below , it makes R225.), 5g of perfluoro (propyl vinyl ether) (Below , it makes PPVE.), 80g of the tetrafluoroethylene (Below , it makes TFE.), inserted 19g of methanol, kept in 50 °C, itinserted 1 wt% R225 solution 0.5g of di (perfluoro butyryl) peroxide as polymerization initiator, started reaction. While reacting TFE of quantity which it corresponds to theTFE which is consumed was introduced into continuous in reactor,the reaction pressure was kept in 13.0 kg/cm2 .

[0051] 20g of PPVE was added to reactor with time point which introduces 15g of TFE. perfluoro polymer which is formed to this time point particle diameter was 10 mor less, theTFE quantity which is consumed by reaction was same amount almost.

[0052] Continuously while introducing TFE into continuous, it continuedthe synthetic reaction of PFA copolymer. Furthermore PPVE 20g was added with time point whichintroduces TFE of 40g. In polymerization reaction in order for polymerization rate almost to become fixed,

を合計４０ｇ導入してＰＦＡ共重合体の合成反応を終了させ、１０５ｇの白色共重合体組成物がスラリー状態として得られた。

polymerization initiatorwas added to continuous. TFE total 40g introducing total 100g and PPVE, ending thesynthetic reaction of PFA copolymer, white copolymer composition of 105g it acquired as slurry state.

【００５３】パーフルオロ重合体の生成量および性状値、ＰＦＡ共重合体の生成量および性状値、得られた共重合体組成物の組成（パーフルオロ重合体／ＰＦＡ共重合体の重量比）および性状値、ならびに該共重合体組成物の成形体の物性値を表１に示す。

[0053] Produced amount and property value and of produced amount and property value andthe PFA copolymer of perfluoro polymer composition of copolymer composition which is acquired (weight ratio of perfluoro polymer /PFA copolymer) andthe property value of molded article of property value , and said copolymer composition is shown in theTable 1.

【００５４】［例２］内容積１．１リットルのステンレス製反応容器を脱気し、水の４７０ｇ、Ｒ２２５の２９０ｇ、ＴＦＥの５６ｇ、メタノールの１９ｇを仕込み、５０℃に保持して、重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）パーオキシドの０．２５重量％Ｒ２２５溶液を１ｇ仕込み、反応を開始させた。反応中に消費されたＴＦＥに見合う量のＴＦＥを反応器に連続的に導入し、反応圧力を１０．０ｋｇ／ｃｍ^{2}に保持した。

[0054] [Example 2] Outgassing it did stainless steel reactor of in ternal volume 1.1 liter, 470g of water, the290g of R225, 56g of TFE, inserted 19g of the methanol, kept in 50 °C, 0.25 weight % R225 solution of di (perfluoro butyryl) peroxide it started 1g addition and reaction as polymerization initiator. While reacting TFE of quantity which it corresponds to theTFE which is consumed was introduced into continuous in reactor,the reaction pressure was kept in 10.0 kg/cm^2 .

【００５５】ＴＦＥの５ｇを導入した時点でＰＰＶＥの２５ｇを反応器に添加した。この時点までに生成したパーフルオロ重合体は粒子径が１０μｍ以下であり、反応により消費されたＴＦＥ量とほぼ同一量であった。

[0055] 25g of PPVE was added to reactor with time point which introduces 5g of TFE. perfluoro polymer which is formed to this time point particle diameter was 10 mor less, theTFE quantity which is consumed by reaction was same amount almost.

【００５６】引き続きＴＦＥを連続的に導入しながらＰＦＡ共重合体の合成反応を継続させた。重合反応中は重合速度がほぼ一定になるように重合開始剤を連続的に添加した。ＴＦＥを合計１００ｇ導入してＰＦＡ共重合体の合成反応を終了させ、１０６ｇの白色共重合体組成物がスラリー状態として得られた。

[0056] Continuously while introducing TFE into continuous, it continuedthe synthetic reaction of PFA copolymer. In polymerization reaction in order for polymerization rate almost to become fixed, polymerization initiatorwas added to continuous. total 100g introducing TFE, ending synthetic reaction of PFA copolymer, thewhite copolymer composition of 106g it acquired as slurry state.

【００５７】パーフルオロ重合体の生成量および性状値、ＰＦＡ共重合体の生成量および性状値、得られた共重合体組成物の組成（パーフルオロ重合体／ＰＦＡ共重合体の重量比）および性状値、ならびに該共重合体組成物の成形体の物性値を表１に示す。

[0057] Produced amount and property value and of produced amount and property value andthe PFA copolymer of perfluoro polymer composition of copolymer composition which is acquired (weight ratio of perfluoro polymer /PFA copolymer) andthe property value of molded article of property value , and said copolymer composition is shown in theTable 1.

【００５８】［例３］内容積１．１リットルのステンレス製反応容器を脱気し、水の４７０ｇ、Ｒ２２５の２９０ｇ、ＴＦＥの５６ｇ、ＰＰＶＥの２５ｇ、容量流速（Ｘ）が１．３ｍｍ^3／秒、粒子径が３０μｍ以下のテトラフルオロエチレン重合体からなるパーフルオロ重合体５ｇ、メタノールの１９ｇを仕込み、５０℃に保持して、重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）パーオキシドの０．２５重量％Ｒ２２５溶液を１ｇ仕込み、反応を開始させた。反応中に消費されたＴＦＥに見合う量

[0058] [Example 3] Outgassing it did stainless steel reactor of in ternal volume 1.1 liter, 470g of water, the290g of R225, 56g of TFE, 25g of PPVE,the volume flow rate (X) it inserted 19g of perfluoro polymer 5g and methanol where the1.3 mm^3/sec and particle diameter consist of tetrafluoroethylene polymer of 30 mor less, kept in the50 °C, 0.25 weight% R225 solution of di (perfluoro butyryl) peroxide it started 1g addition and reaction as the polymerization initiator. While reacting TFE of quantity which it corresponds to theTFE which is consumed was

のＴＦＥを反応器に連続的に導入し、反応圧力を１０．０ｋｇ／ｃｍ^2 に保持した。重合反応中は重合速度がほぼ一定になるように重合開始剤を連続的に添加した。

【００５９】ＴＦＥの導入量が１００ｇになった時点でＰＦＡ共重合体の合成反応を終了させ、１１２ｇの白色共重合体組成物がスラリー状態として得られた。

【００６０】パーフルオロ重合体の仕込量および性状値、ＰＦＡ共重合体の生成量および性状値、得られた共重合体組成物の組成（パーフルオロ重合体／ＰＦＡ共重合体の重量比）および性状値、ならびに該共重合体組成物の成形体の物性値を表１に示す。

【００６１】［例４］ＰＰＶＥを重合開始時にのみ３５ｇ仕込み、重合反応中には後添加しない以外は例１と同様に反応器にＴＦＥを導入し、反応圧力を一定に保持し、ＴＦＥを１００ｇ後添加して重合を終了した。生成したＰＦＡ共重合体は１０４ｇであった。得られたＰＦＡ共重合体の生成量および性状値、ならびに該ＰＦＡ共重合体の成形体の物性値を表１に示す。

【００６２】

introduced into continuous in reactor,the reaction pressure was kept in 10.0 kg/cm2 . In polymerization reaction in order for polymerization rate almost to become fixed, polymerization initiatorwas added to continuous.

[0059] Ending synthetic reaction of PFA copolymer with time point where introduced amount of theTFE becomes 100g, white copolymer composition of 112g it acquired as theslurry state.

[0060] Produced amount and property value and of addition quantity and property value andthe PFA copolymer of perfluoro polymer composition of copolymer composition which is acquired (weight ratio of perfluoro polymer /PFA copolymer) andthe property value of molded article of property value , and said copolymer composition is shown in theTable 1.

[0061] [Example 4] PPVE besides postaddition it does not do to in 35g addition and the polymerization reaction TFE was introduced into reactor in same way as theExample 1 only at time of polymerization initiation, reaction pressure was kept uniformly, theTFE 100g postaddition was done and polymerization ended. PFA copolymer which it forms was 104g. property value of molded article of produced amount and property value , and thesaid PFA copolymer of PFA copolymer which is acquired is shown in Table 1.

[0062]

【表１】

[Table 1]

	例１	例２	例３	例４
パーフルオロ重合体（P）				
生成量または仕込量（g）	15	5	5	−
ＰＰＶＥ含有量（モル%）	0.2	0	0	−
容量流速（X）（mm^3 ／秒）	3.7	1.5	1.4	−
結晶化温度（℃）	303	315	316	−
ＰＦＡ共重合体（F）				
生成量（g）	90	101	107	104
ＰＰＶＥ含有量（モル%）	1.45	1.38	1.43	1.30
容量流速（Y）（mm^3 ／秒）	2.4	2.1	2.3	2.2
結晶化温度（℃）	−	−	−	280
共重合体組成物				
（P）／（F）の重量比	15/90	5/101	5/107	−
ＰＰＶＥ含有量（モル%）	1.33	1.35	1.30	−
容量流速（Z）（mm^3 ／秒）	2.2	1.9	1.9	−
結晶化温度（℃）	289	293	292	−
成形体の物性				
球晶サイズ（μm）	8	3	7	52
内面粗度（μm）	0.2	0.1	0.2	0.6
引張強度（ｋｇ／cm^2 ）	467	470	460	440

【００６３】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、特定のパーフルオロ重合体の粉状粒子がＰＦＡ中に均一に分散したＰＦＡ組成物を円滑有利に製造できる。得られるＰＦＡ組成物は、ＰＦＡの物性や成形加工性を維持し、かつ、微細な球晶を有し表面平滑性に優れた成形物を与え得る。

[0063]

[Effects of the Invention] According to manufacturing method of this invention, PFA composition which powder particle of thespecific perfluoro polymer disperses to uniform in PFA can be producedsmoothly profitably. PFA composition which is acquired maintains property and themolding property of PFA, at same time, possesses microscopic spherulite and can givethe molded article which is superior in surface smoothness.

THIS PAGE BLANK (USPTO)